

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(1)

(11)Publication number : 09-024667

(43)Date of publication of application : 28.01.1997

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

(21)Application number : 07-176155

(71)Applicant : NEW OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 12.07.1995

(72)Inventor : SAITO SHUJI

KAMIYA MASAHIRO

## (54) THERMAL RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain thermal recording medium wherein high gloss and a mapping property are provided, image quality is excellent even under any environment condition, and excellent printing characteristics are provided by a method wherein polyurethane or the like in which breaking extension of a resin film is within a specific range, is contained in an outside painted layer.

SOLUTION: Thermal recording medium is formed as follows, a thermal coloring layer is provided on at least one side surface of a base material, and if necessary, after providing an intermediate layer on a thermal heating layer, a gloss layer is provided on the thermal coloring layer or the intermediate layer. The gloss layer is composed of an outside painted layer containing white pigment, resin, and lubricant as main constituents, and an inside painted layer having unsaturated organic compound capable of being cured by electron beam irradiation as resin constituent. The outside painted layer is formed by peeling it off from a molding surface having high smoothness. Polyurethane and/or urethane acrylate oligomer wherein breaking elongation of the resin film is within a range of 100-1000% at 20° C are contained in the outside coated layer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-24667

(43) 公開日 平成9年(1997)1月28日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

B41M 5/26

識別記号

F I

B41M 5/18

E

101

E

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願平7-176155

(22) 出願日 平成7年(1995)7月12日

(71) 出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 斎藤 修二

東京都江東区東雲1丁目10番6号 新王子

製紙株式会社東京商品研究所内

(72) 発明者 神谷 昌博

東京都江東区東雲1丁目10番6号 新王子

製紙株式会社東京商品研究所内

(54) 【発明の名称】 感熱記録体

(57) 【要約】

【課題】 画質が良好で高い光沢と写像性を有すことに加えて優れたプリント特性を有する感熱記録体を提供する。

【解決手段】 基材の少なくとも片面上に感熱発色層を設け、該感熱発色層上に必要に応じて中間層を設けた後、該感熱発色層又は該中間層上に形成する光沢層が白色顔料、樹脂及び滑剤を主成分として含有する外側塗工層と、電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物を樹脂成分とする内側塗工層からなり、かつ外側塗工層は高平滑を有する成型面から剥離して得る感熱記録体において、該外側塗工層に樹脂塗膜の破断伸度が、20℃の温度において100%以上1000%以下の範囲内にあるポリウレタン及び／又はウレタンアクリレートオリゴマーを含有することを特徴とする感熱記録体。

【効果】 画質が良好で高い光沢と写像性を有することに加えて優れたプリント特性を有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の少なくとも片面上に感熱発色層を設け、該感熱発色層上に必要に応じて中間層を設けた後、該感熱発色層又は該中間層上に形成する光沢層が白色顔料、樹脂及び滑剤を主成分として含有する外側塗工層と、電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物を樹脂成分とする内側塗工層からなり、かつ外側塗工層は高平滑を有する成型面から剥離して得る感熱記録体において、該外側塗工層に樹脂塗膜の破断伸度が、20℃の温度において100%以上1000%以下の範囲内にあ

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は感熱記録体に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、画質が良好で、高い光沢、写像性を有する記録画像が得られることに加えて優れたプリント特性を有するものである。

## 【0002】

【従来の技術】感熱記録体は、一般に紙、合成紙、またはプラスチックフィルム等からなる支持体の片面上に、電子供与性ロイコ染料のような無色または淡色の発色性物質と、電子受容性のフェノール化合物のような有機酸性顔色剤と、接着剤とを主成分として含む感熱発色層を設けたものであって、これら発色性染料と顔色剤とを熱エネルギーによって反応させて発色記録画像を得ることができる。このような感熱記録体は、記録装置がコンパクトでしかも安価であり、かつ保守が容易であることなどの利点を有し、ファクシミリや自動券売機、科学計測機の記録用媒体としてだけでなく、POSラベル、CA

20

30

D、CRT医療画像用等の各種プリンター、プロッターの出力媒体として広く使用されている。

【0003】その中で記録画像の均一性、高解像度が必要なCRT医療計測用の画像プリンター及び、寸法安定性、細線記録の必要なCADプロッターには複層構造を有する合成紙や、必要に応じて無機顔料を含有する2軸延伸した熱可塑性樹脂フィルムが使用されている。一方、ビデオプリンター用紙等の高付加価値感熱記録体には高画質に加え、高い光沢、写像性を有することが要望されている。ただし、記録画像の均一性、解像度といった画質に加え、高い光沢、写像性を有するためには、基材の地合、クッション性等に加えて感熱記録体最表面層を高平滑にする必要がある。

40

【0004】感熱記録体の最表面層を高平滑にするには、例えば、特開昭62-279980号公報に提案されているような紫外線、電子線により硬化する塗料を使用する方法がある。しかし、この方法では、硬化時の収縮により表面にさざ波状模様が生じるため、高い光沢は得られても高い写像性を得ることができず、品質的に不十分であった。本発明者らは、このような問題について

50

鋭意検討を重ねた結果、感熱記録体に光沢層を設ける場合、電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物を主成分とする塗料を、基材感熱発色層上もしくは中間層を感熱発色層上に設けた場合は中間層上に塗工し、高い平滑表面を有する成型面と圧着させた後、電子線により硬化させるか、あるいは該成型面上に該塗料を塗工し、基材感熱発色層もしくは中間層を感熱発色層上に設けた場合は中間層と貼り合わせた後、電子線により硬化させ、その後該成型面を剥離させることで、該成型面の有する高い平滑性を電子線により硬化された光沢層表面に転写させ、硬化収縮に伴うさざ波状模様が全くなく高い光沢と写像性を付与することができることを提案した（特開平7-327940号公報）。

【0005】ところが、感熱記録体最表面層を高平滑にすると、最表面層と感熱記録ヘッドとの接触面積が増えることにより、感熱記録ヘッドの走行跡あるいは感熱記録ヘッドが最表面層を削りその削り粕が感熱記録ヘッドに付着することによって生じる印字障害が顕著になることに加えて、高湿時に感熱記録ヘッドと最表面層が粘着しやすくなることにより走行不良が生じる等、高平滑にすることに対する技術的課題が残り、十分に満足できる品質には至らなかった。

【0006】そのため、本発明者らはその解決方法として、光沢層が白色顔料と電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物を特定量配合する外側塗工層と、電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物を主成分とする内側塗工層からなり、かつ外側塗工層は高平滑を有する成型面から剥離する方法を提案した（特開平7-125430号公報）。しかし、上記の如く、外側塗工層中に白色顔料と電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物を特定量配合することにより、硬化塗膜の硬度と強靱性を向上させることによって、25℃、20%RH以下の低湿環境においては印字障害、走行不良等が未だ不十分であり改善が必要であった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来の感熱記録体の有する上記問題点を解消し、高い光沢、写像性を有することに加え、低湿度から高湿度までいかなる環境条件においても画質が良好で優れたプリント特性を有する感熱記録体を提供するものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、基材の少なくとも片面上に感熱発色層を設け、該感熱発色層上に必要に応じて中間層を設けた後、該感熱発色層又は該中間層上に形成する光沢層が白色顔料、樹脂及び滑剤を主成分として含有する外側塗工層と、電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物を樹脂成分とする内側塗工層からなり、かつ外側塗工層は高平滑を有する成型面から剥離して得

る感熱記録体において、該外側塗工層に樹脂塗膜の破断伸度が、20℃の温度において100%以上1000%以下の範囲内にあるポリウレタン及び／又はウレタンアクリレートオリゴマーを含有することを特徴とする感熱記録体。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明で使用する基材は、ポリオレフィン系樹脂と白色無機顔料を加熱混練し、ダイから押し出し、縦方向に延伸したものの両面にポリオレフィン系樹脂と白色無機顔料からなるフィルムを片面当たり1～2層積層し、横方向に延伸して半透明化あるいは不透明化して製造される合成紙、及びポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエステル等の熱可塑性樹脂単独又は混合物を加熱混練し、ダイから押し出し2軸延伸して得られたフィルムや、これらの樹脂に白色無機顔料を混合し、2軸延伸した不透明フィルムのほか、上質紙、中質紙、ロール紙、再生紙、塗工紙等のパルプ繊維から製造されたものが使用できる。パルプ繊維からなる支持体は画像の均一性を良くするため、あらかじめ塗工層を設けた後、感熱層を塗工することが望ましい。

【0010】本発明の感熱発色層は、無色又は淡色の電子供与性ロイコ染料、加熱により該ロイコ染料を発色させる有機酸性物質および接着剤を主成分として含有するほか、必要に応じて架橋剤、顔料、熱可融性物質を添加した感熱発色層塗料を塗工することにより設けることができる。感熱発色層の塗工量は、発色感度、発色濃度の点で一般に3～15 g/m<sup>2</sup>が好ましい。塗工方法はエアナイフ方式、メイヤーバー方式、ブレード方式、リバースロール方式、スリットダイ方式等の従来から当業者で使用されている方式を利用することができる。また感熱発色層の表面をスーパーカレンダー、グロスカレンダー、マシンカレンダー等により平滑化処理を行うことにより塗工性を高め、記録濃度、感度を向上させることができる。

【0011】発色性染料としては、顕色剤と加熱下に反応して発色することができる無色又は淡色の電子供与性ロイコ染料が用いられる。本発明に用いられる発色性染料は、例えば、2, 2ビス〔4-〔6'-（N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ）-3'-メチルスピロ（フタリド-3, 9'-キサンテン）-2'-イルアミド〕フェニル〕プロパン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-（N-メチル-N-シクロヘキシル）アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-クロロアニリノフルオラン、3-〔N-エチル-N-（p-メチルフェニル）アミノ〕-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-（メタトリフルオロメチル）アニリノフルオラン、3-（N-エチル-N-テト

ラヒドロフルフリル）アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-（N-エチル-N-イソペンチル）アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-（N, Nジブチル）アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等のフルオラン系染料の少なくとも1員からなるものである。

【0012】本発明に用いられる顕色剤は、発色性染料と加熱下に反応してこれを発色させることのできる電子受容性有機酸性物質からなるものである。このような顕色剤は、常温以上、好ましくは70℃以上で液化または気化して、上記発色性染料と反応してこれらが発色させるものである。顕色剤は発色濃度を最高とするため、通常、発色性染料1重量部に対し1～5重量部、好ましくは1.5～3重量部の割合で混合使用される。

【0013】顕色剤は、例えば、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール（ビスフェノールA）、4, 4'-イソプロピリデンビス（2-クロロフェノール）、4, 4'-イソプロピリデンビス（2-メチルフェノール）、4, 4'-イソプロピリデンビス（2, 6-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-sec-ブチリデンジフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4-tert-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシジフェノキシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロピルオキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、および3, 4'-ジヒドロキシフェニル-p-トリルスルホンなどから選ばれた少なくとも1員からなるものである。

【0014】本発明において、感熱発色層に含まれる接着剤は水溶性樹脂及び水分散性樹脂のいずれも使用可能である。例えば、ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、アラビアゴム、ゼラチン、カゼイン、キトサン、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミド、ポリエステル樹脂、スチレン-アクリル酸エステル共重合樹脂、スチレン-無水マレイン酸共重合樹脂、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合樹脂、イソプロピレン-無水マレイン酸共重合樹脂等の水溶性樹脂、および、酢酸ビニルエマルジョン、アクリル酸エステル共重合エマルジョン、メタクリル酸エステル共重合エマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、ポリ塩化ビニルエマルジョン、S

BRラテックス、MBRラテックス等の乳化物で最低造膜温度が20℃以下の造膜性の良好な水分散性樹脂を単独又は混合して使用することができる。

【0015】しかし、前記発色性染料および顔色剤の各分散液と混合したときに混合液が発色したり、凝集したり、あるいは高粘度になったりしないことが必要であり、また形成された感熱記録層皮膜が強靱であること、減感作用がないことが必要である。感熱発色層中の接着剤の配合量は感熱発色層の固形分に対し8~25重量%が望ましく、8重量%未満では塗膜強度が低い欠点があるし、25重量%を越すと感度が低下する問題がある。

【0016】また感熱発色層の耐水性を向上させるためには、樹脂を硬化させるための架橋剤を使用することができる。例えば、グリオキサール、ジアルデヒド澱粉等のジアルデヒド系化合物、ポリエチレンイミン等のポリアミン系化合物、エポキシ系化合物、ポリアミド樹脂、メラミン樹脂、グリセリングリシジルエーテル等のジグリシジル系化合物、ジメチロールウレア化合物、アジリジン化合物、ブロックイソシアネート化合物、並びに過硫酸アンモニウムや塩化第二鉄、および塩化マグネシウム、四ホウ酸ソーダ、四ホウ酸カリウム等の無機化合物又はホウ酸、ホウ酸トリエステル、ホウ素系ポリマーを感熱発色層の固形分に対し1~10重量%の範囲で用いることができる。

【0017】顔料は、感熱発色層の白色度向上、画像の均一性向上のため、白色度が高く、平均粒径が5μm以下の微粒子顔料を使用することができる。例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、焼成クレー、シリカ、ケイソウ土、合成ケイ酸アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、表面処理された炭酸カルシウムやシリカなどの無機顔料、並びに、尿素-ホルマリン樹脂、スチレン-メタクリル酸共重合樹脂、ポリスチレン樹脂等の有機顔料が使用できる。顔料の配合量は、発色濃度を低下させないため、感熱発色層の固形分に対して40重量%以下が望ましい。

【0018】熱可融性物質としては、例えば、ステアリン酸アミド、ステアリン酸ビスアミド、オレイン酸アミド、パルミチン酸アミド、ヤシ脂肪酸アミド、ペヘニン酸アミド等の脂肪酸アミド類、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等のワックス類、テレフタル酸ジメチルエステル、テレフタル酸ジブチルエステル、テレフタル酸ジベンジルエステル、イソフタル酸ジブチルエステル、1-ヒドロキシナフトエ酸フェニルエステル、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ジフェノキシエタン、1-フェノキシ-2-(4-メチルフェノキシ)エタン、炭酸ジフェニル、p-ベンジルピフェニル、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、

4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,4-ジ-tert-ブチル-3-メチルフェノール、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等のヒンダードフェノール類、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、および2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン等の増感剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等がある。

【0019】熱可融性物質は、一般に顔色剤1重量部に対して4重量部以下の割合で感熱発色層にふくまれていることが好ましい。更に、感熱発色層塗料のヌレを良くしハジキをなくすため、アセチレングリコール、ジアルキルスルホコハク酸塩等のヌレ性向上剤や顔料の分散剤、消泡剤、蛍光染料、着色顔料等を添加することができる。

【0020】本発明の感熱記録体には光沢層と感熱発色層との密着性、光沢層塗工、硬化時の地発色防止等の点から感熱発色層と光沢層の間に中間層を設けることは有効である。この場合、感熱発色層上に水溶性及び/又は水分散性樹脂、顔料、架橋剤及び滑剤を主成分として含有する塗料を乾燥後の塗工量が1.0~10.0g/m<sup>2</sup>となるように塗工して得ることができる。塗工量が1.0g/m<sup>2</sup>未満であれば塗膜が均一に形成されないため、ピンホールや塗工欠陥が存在し、画質、表面性を低下させる原因となる。塗工量が10.0g/m<sup>2</sup>を越すと感度が低下し、印字濃度が薄くなる欠点がある。塗工方式は感熱発色層の塗工に利用した方法と同様な方法が利用できる。

【0021】また中間層の表面をスーパーカレンダー、グロスカレンダー、マシンカレンダー等により平滑化処理を行うことにより、光沢層の塗工性を高め、記録濃度、感度、光沢を向上させることができる。中間層の樹脂は、中間層固形分に対し20~80重量%、顔料は20~80重量%の範囲が良好であり、樹脂の配合比が80重量%を越すと記録時にスティックが発生する問題がある。また、樹脂の配合比が20重量%未満では、塗膜のバリエーション性が低く地発色が起きる塗料では、塗料の浸透防止能力が不足し、また感熱発色層と光沢層の密着性の改善効果も減少する。架橋剤の配合比は中間層の固形分に対し30重量%以下が望ましい。このような樹脂、顔料及び架橋剤は、感熱発色層に使用されるものの中から適宜選択して使用することができる。

【0022】本発明の中間層に使用される滑剤は、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等のワックス類、ラウリルリン酸エステル、オレイルリン酸エステル、ステアリルリン酸

エステル等のアルキルリン酸エステルおよびアルカリ金属塩、又はアミン塩、ラウリルスルホン酸エステル、オレインスルホン酸エステル、ステアリルスルホン酸エステル等のアルキルスルホン酸エステルおよびアルカリ金属塩、又はアミン塩、モノミリスチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、モノオレイン酸グリセリル、ジステアリン酸グリセリル、ジオレイン酸グリセリル等のグリセリン脂肪酸エステル、モノラウリル酸ジグリセリル、ジラウリル酸ジグリセリル、モノラウリル酸テトラグリセリル、モノラウリル酸ヘキサグリセリル、モノラウリル酸デカグリセリル等のポリグリセリン脂肪酸エステル、ジメチルポリシロキサン及びその各種変性物質等があり、その中から減感作用、消色作用、地発色作用のないものを選択する必要がある。滑剤は中間層の固形分に対し、10重量%以下の範囲で配合するのが望ましい。

【0023】本発明の光沢層を形成する内側塗工層としては、電子線照射により硬化する不飽和有機化合物を樹脂成分として含有する塗料を乾燥後の塗工量が1.0~10.0g/m<sup>2</sup>となるように塗工して得ることができる。塗工量が10.0g/m<sup>2</sup>を越すと感度が低下し、感熱発色層の塗工量を増やすことで対処しても、印字濃度が低くなる欠点がある。塗工量が1.0g/m<sup>2</sup>未満では、内側塗工層塗料に要求される白色顔料を高配合した外側塗工層の成型面からの剥離、及び感熱発色層又は中間層との接着を十分に達成することが難しい。

【0024】本発明の光沢層を形成する内側塗工層塗料層に使用される電子線照射により硬化する不飽和有機化合物としては、エチレン性不飽和結合を1つ以上有するアクリレートあるいはメタクリレート系モノマーあるいはオリゴマー等を使用することができる。

【0025】エチレン性不飽和結合を1つ以上有するモノマーは特に限定するものではないが、例えば単官能モノマーとしてはN-ビニルピロリドン、アクリロニトリルあるいはその誘導体、スチレンあるいはその誘導体、アクリルアミド等のアミド基含有モノマー、ベンジルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、ε-カプロラクトン付加物のアクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノ(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、3-フェノキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート等のアクリレートあるいはメタクリレート、あるいはエチレン性不飽和結合を2つ以上有するモノマーとしては、ヘキサンジオールジアクリレート、

ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAのジアクリレートをあげることができる。

【0026】また、滑剤としての性能を付与されたものとして、ステアリル変性ペンタエリスリトールジアクリレート、ラウリル(メタ)アクリレートのような脂肪酸変性のアクリレートあるいはメタクリレート、シリコン変性(メタ)アクリレート、フッ素変性(メタ)アクリレート等がある。これらエチレン性不飽和結合を1つ以上有する化合物は、必要に応じ1種又は2種以上を混合して使用してもよい。

【0027】エチレン性不飽和結合を1つ以上有するアクリレートあるいはメタクリレートオリゴマーとしては、例えばウレタンアクリレートオリゴマー、ポリエステルアクリレートオリゴマー、ブタジエン変性アクリレートオリゴマー等を1種又は2種以上を混合して使用してもよい。

【0028】その中でも必要な塗膜の硬度を得るためには、高架橋性を与える3官能以上の多官能性化合物でカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールのアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(ペンタ)アクリレート等が望ましい。

【0029】また、本発明の光沢層を形成する内側塗工層塗料には必要に応じて白色顔料、滑剤等を中間層に使用されるものの中から適宜選択して使用することができる。エチレン性不飽和結合を有さない非反応性の滑剤は必要に応じて使用することはできるが、他の非反応性物質同様、硬化性の低下が問題とならない範囲で配合することが望ましい。

【0030】本発明の電子線により硬化する組成物中にこれらの組成物に可溶性重合体を加えてもよいが、重合体の配合量が多過ぎると塗膜の硬化性が低下し、耐傷性、耐有機溶剤性等の点から好ましくない。以上のエチレン性不飽和結合を有するモノマー、オリゴマーに白色顔料、滑剤等を分散させた塗料の粘度が高い場合は、有機溶剤で希釈したものを塗工後乾燥させ、あるいは取扱いを容易にするためエマルジョン化したもの、また水溶性を有する場合は水で希釈したものに置き換えて使用し、塗工後乾燥させ、その後電子線により硬化させることは有効である。

【0031】前記白色顔料、滑剤等を電子線照射により硬化する不飽和有機化合物に分散するには、スリーロールミル、ツーロールミル、カウレスディゾルバー、ホモミキサー、サンドグラインダー、ペイントコンディショ



ナー及び超音波分散機等を使用することができる。また内側塗工層塗料の塗工方法はオフセットグラビア方式、エアナイフ方式、メイヤーバー方式、ブレード方式、リバースロール方式、スリットダイ方式等の従来から当業者で使用されている方式を利用することができる。

【0032】本発明の光沢層を形成する外側塗工層としては、白色顔料、樹脂及び滑剤を主成分として含有し、樹脂としてポリウレタン及び／又はウレタンアクリレートオリゴマーを含有する塗料であり、乾燥後の樹脂の塗膜物性が20℃の温度において、破断伸度が100%以上1000%以下の範囲内であることが望ましく、乾燥後の塗工量が1.0~10.0g/m<sup>2</sup>となるように塗工して得ることができる。破断伸度が100%未満では、感熱記録ヘッドの削り粕に由来する印字障害が発生するので好ましくなく、また破断伸度が1000%を越えると感熱記録ヘッドに対する耐摩耗性は向上するが、顔料を配合しても塗膜の硬度が得られず走行不良が発生するのでやはり好ましくない。塗工量が10.0g/m<sup>2</sup>を越すと感度が低下し、感熱発色層の塗工量を増やすことで対処しても、印字濃度が低くなる欠点がある。塗工量が1.0g/m<sup>2</sup>未満では、成型面からの剥離性が劣ることに加え、高い写像性、光沢度を得ることが難しい。

【0033】白色顔料の配合量は、塗膜の硬度を上げる点からできるだけ多い方が好ましいが、白色顔料(A)と樹脂(B)とをA/Bの重量比で40/60~95/5の範囲が良好である。A/Bの重量比で95/5を越えて配合すると、成型面からの良好な剥離性、塗膜の高い表面性が得られない。またA/Bの重量比で40/60未満では所望の硬度が得られず問題である。

【0034】また本発明は前記樹脂以外に、本発明を損なわない範囲で外側塗工層に他の樹脂を併用することができる。滑剤の配合量は、走行不良減少のために多い方が好ましいが、(A+B)100重量部に対して10重量部を越えて配合すると所望の硬度が得られず問題である。このような顔料、樹脂及び滑剤としては、中間層又は内側塗工層に使用されるものの中から適宜選択して使用することができる。

【0035】電子線照射に用いられる電子線加速器としては、特にその方式に限定はなく、例えばエレクトロカーテン方式、スキャニング方式などの電子線照射装置を使用することができる。これらの中でも比較的安価で大出力の得られるエレクトロカーテン方式のものが有効に用いられる。電子線照射の際の加速電圧は100KV以上であることが好ましく、吸収線量としては、基材への損傷を最小限に抑える点から、硬化が十分な範囲内でできるだけ少ないことが好ましい。

【0036】本発明に使用される高平滑性を有する成型面としては、金属製ドラム、金属製ロール、金属製フィルム、プラスチックフィルム等のように寸法安定性があれば使用可能であり、表面は高度に磨かれた鏡面光沢を有することが必要である。必要に応じて成型面からの剥離を容易にするために成型面にステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸系離型剤、ポリエチレンワックス等のワックス、又はシリコン系化合物等の離型剤を塗布してもよい。

【0037】本発明の光沢層を形成する外側塗工層と内側塗工層を圧着した後、電子線照射により硬化、一体化する方法として、高平滑な成型面上に塗工した外側塗工層と感熱発色層又は中間層上に塗工した内側塗工層を圧着させ、感熱記録体の反対面からあるいは成型面側から電子線を照射して硬化させる方法と、高平滑な成型面上に塗工した外側塗工層上に直接内側塗工層塗料を塗工して、その後感熱発色層又は中間層と圧着させ、感熱記録体の反対面からあるいは成型面側から電子線を照射して硬化させる方法がある。後者の方法は、内側塗工層塗料の粘度が高く外側塗工層塗料への浸透が少なければ、前者の方法と同様に実施できる。

【0038】上述のようにして形成される光沢層の表面は高平滑性を有し、高い光沢と写像性を示すが、具体的にはJIS-Z-8714で規定される75度光沢が80%以上であること、またJIS-K-7105で規定される像鮮鋭度のうち光学くしの幅2mmを使用した時の値を写像性の尺度にした場合、80%以上、好ましくは90%の値を示すことが望ましい。

【0039】

【実施例】以下実施例により本発明を更に詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。なお、特に断わらない限り、部および%はそれぞれ重量部および重量%を示す。

#### 実施例1

市販の合成紙(ユボFPG-80、王子油化合成紙製)の片面上に次に示す感熱発色層塗料を乾燥後の塗工量が5.5g/m<sup>2</sup>となるようにバー塗工方式で塗工し、その上に中間層塗料を乾燥後の塗工量が1.5g/m<sup>2</sup>になるように塗工後、更にその上に光沢層を形成する内側塗工層塗料を3.0g/m<sup>2</sup>塗工し内側塗工層を形成し、これとは別に75μmPETフィルム(ルミラーT、東レ製)上に外側塗工層塗料を乾燥後の塗工量が3.0g/m<sup>2</sup>になるように塗工し外側塗工層を形成し、該外側塗工層と該内側塗工層を圧着させ、外側塗工層と内側塗工層からなる光沢層を形成し、PETフィルム側からエレクトロカーテン型電子線加速器(ESI社製)により加速電圧175KV、PETフィルム下の吸収線量3.0Mradの電子線を照射して光沢層を硬化、一体化させ、硬化後PETフィルムを光沢層から剥離して感熱記録体を得た。

【0040】・感熱発色層の塗料調整

11

12

3 - (N, N - ジブチル) アミノ - 6 - メチル  
- 7 - アニリノフルオラン  
10 % ポリビニールアルコール水溶液  
水

20 部  
20 部  
10 部

## B 液 (顔色剤分散液)

4 - ヒドロキシ - 4 - イソプロピルオキシジフェニルスルホン  
10 % ポリビニールアルコール水溶液  
水

50 部  
50 部  
25 部

A 液、B 液をそれぞれ別々にウルトラビスコミルで分散、粉碎し、平均粒径が  $1.0 \pm 0.3 \mu\text{m}$  となるように調整した。A 液 30 部、B 液 90 部、60 % 炭酸カルシウムスラリー 52 部、10 % ポリビニールアルコール水溶液 40 部、SBR ラテックス (L - 1537、固形分

50 %、旭化成) 28 部、ステアリン酸アミド (セロゾール A - 877、固形分 26.5 %、中京油脂製) 11 部、水 82 部を混合し、感熱発色層塗料とした。  
【0041】

## ・中間層塗料 (固形分 15 %)

60 % カオリナイトクレ (平均粒径  $0.6 \mu\text{m}$ ) 分散液  
カルボン酸変性ポリビニールアルコール水溶液 (固形分 10 %)  
(ゴーセナル T - 330、日本合成化学 (株) 製)  
アクリルエマルジョン  
(SC - 2250、固形分 40 %、日本触媒 (株) 製)  
ジメチロール尿素溶液  
(J - 001、固形分 30 %、昭和電工 (株) 製)  
40 % ステアリン酸亜鉛分散液 (平均粒径  $0.9 \mu\text{m}$ )  
(ハイミクロン F - 930、中京油脂 (株) 製)  
水

42 部  
200 部  
100 部  
33 部  
13 部  
279 部

を混合し、中間層塗料とした。  
【0042】

## ・光沢層外側塗工層塗料

1 級カオリン  
(UW - 90、エンゲルハード製)  
ポリウレタンエマルジョン  
(UE - 1101、固形分 35 %、東亜合成化学製)  
ステアリン酸エステルカリウム塩  
(ウーポール 1800、固形分 35 %、松本油脂製薬製)  
水

65 部  
92 部  
8 部  
35 部

を混合し、光沢層外側塗工層塗料とした。  
【0043】

## ・光沢層内側塗工層塗料

カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールのアクリレート  
(カヤラッド DPCA - 60、日本化薬製)  
エピクロルヒドリン変性プロピレングリコールジアクリレート  
(デナコール DA - 911、長瀬化成製)

70 部  
30 部

を混合し、光沢層内側塗工層塗料とした。なお、光沢層 40 後、スーパーカレンダーで平滑処理を行った。  
を設ける前に、反対面にバック層塗料を乾燥後の塗工量が  $1.5 \text{ g/m}^2$  となるようにバー塗工方式で塗工した  
【0044】

## ・バック層塗料

ポリスチレンスルホン酸ソーダ  
(ケミスタット SA - 9、固形分 33 %、三洋化成製)  
SBR ラテックス  
(0528、固形分 50 %、日本合成ゴム製)  
10 % 酸化澱粉水溶液  
(エース A、王子コーンスターチ製)  
60 % カオリナイトクレースラリー

30 部  
70 部  
150 部  
67 部



13

水

を混合し、バック層塗料とした。

【0045】一方、上記光沢層外側塗工層塗料の樹脂を厚さ75 $\mu$ mのPETフィルムの一表面にワイヤーバーを用いて、乾燥後の塗工量が40g/m<sup>2</sup>になるように塗工し、80℃の温度において15分間乾燥させ、PETフィルムから樹脂塗膜を剥離し、引張り試験用の試料を得た。なお電子線照射により硬化する不飽和有機化合

・光沢層外側塗工層塗料

1級カオリン

(UW-90、エンゲルハード製)

65部

ウレタンアクリレートエマルジョン

(WE-101、固形分40%、第一工業製薬製)

80部

ステアリルリン酸エステルカリウム塩

(ウーパール1800、固形分35%、松本油脂製薬製)

8部

水

47部

を混合し、光沢層外側塗工層塗料とした。

【0047】実施例3

実施例1において、光沢層外側塗工層塗料を以下に変更

・光沢層外側塗工層塗料

炭酸カルシウム

(ライトンA、備北粉化工業製)

62部

ウレタンアクリレートオリゴマー

(ダイヤビームUK-6039、三菱レイヨン製)

35部

ポリシロキサン

(ペレノールS43、固形分30%、サンノブコ社製)

10部

トルエン

93部

を混合し、光沢層外側塗工層塗料とした。

【0048】実施例4

実施例1において、光沢層外側塗工層塗料を以下に変更 30

・光沢層外側塗工層塗料

1級カオリン

(UW-90、エンゲルハード製)

65部

ポリウレタンエマルジョン

(UE-1101、固形分35%、東亜合成化学製)

46部

ウレタンアクリレートエマルジョン

(WE-101、固形分40%、第一工業製薬製)

40部

ステアリルリン酸エステルカリウム塩

(ウーパール1800、固形分35%、松本油脂製薬製)

8部

水

40部

を混合し、光沢層外側塗工層塗料とした。

【0049】比較例1

実施例1において、光沢層外側塗工層塗料を以下に変更

・光沢層外側塗工層塗料

1級カオリン

(UW-90、エンゲルハード製)

65部

ポリウレタンエマルジョン

(AP-40、固形分23%、大日本インキ化学製)

140部

ステアリルリン酸エステルカリウム塩

(ウーパール1800、固形分35%、松本油脂製薬製)

8部

物塗工後の乾燥は、さらに加速電圧175KV、吸収線量3.0Mradの電子線を照射することにより行った。

【0046】実施例2

実施例1において、光沢層外側塗工層塗料を以下に変更したものを使用した以外は、実施例1と同様の操作を行った。

したものを使用した以外は、実施例1と同様の操作を行った。

したものを使用した以外は、実施例1と同様の操作を行った。

したものを使用した以外は、実施例1と同様の操作を行った。

15

を混合し、光沢層外側塗工層塗料とした。この樹脂塗膜の 20℃における破断伸度は 15%であった。

## 【0050】比較例 2

## ・光沢層外側塗工層塗料

1 級カオリン

(UW-90、エンゲルハード製)

65 部

ウレタンアクリレートエマルジョン

(UE-7250、固形分 50%、東亜合成化学製)

64 部

ステアрилリン酸エステルカリウム塩

(ウーボール 1800、固形分 35%、松本油脂製薬製)

8 部

水

63 部

を混合し、光沢層外側塗工層塗料とした。この樹脂塗膜の 20℃における破断伸度は 5%であった。

## 【0051】比較例 3

## ・光沢層外側塗工層塗料

炭酸カルシウム

(ライトン A、備北粉化工業製)

62 部

ウレタンアクリレートオリゴマー

(アロニックス M-1100、東亜合成化学製)

35 部

ポリシロキサン

(ペレノール S43、固形分 30%、サンノブコ社製)

10 部

トルエン

93 部

を混合し、光沢層外側塗工層塗料とした。この樹脂塗膜の 20℃における破断伸度は 50%であった。

## 【0052】比較例 4

## ・光沢層外側塗工層塗料

1 級カオリン

(UW-90、エンゲルハード製)

65 部

ポリウレタンエマルジョン

(S-1020、固形分 50%、保土ヶ谷化学製)

64 部

ステアрилリン酸エステルカリウム塩

(ウーボール 1800、固形分 35%、松本油脂製薬製)

8 部

水

63 部

を混合し、光沢層外側塗工層塗料とした。この樹脂塗膜の 20℃における破断伸度は 1050%であった。

【0053】実施例 1~4、比較例 1~4 で得られた 110mm 幅の感熱記録体を 25℃20%RH の環境条件下で 2 時間調湿した後、市販の感熱プリンター (UP-860、ソニー製) で記録を行った場合の画質、印字障害、走行不良を以下に示す方法で評価した。同様に 40 得られた 20mm 幅の試料の引張り試験を行った場合の破断伸度を以下に示す方法で求めた。

## 【0054】(1) 画質

記録物について、各 5 枚を視覚により、鮮明さ、コントラスト、画像の濃度ムラ等を判断し、5 段階に評価した (○:良好、○~△:やや良好、△:普通、△~×:やや不良、×:不良)。

## (2) 印字障害

記録物について、各 5 枚を視覚により、感熱記録ヘッドの走行跡、削り粉に由来する印字障害を判断し、5 段階 50

16

実施例 1 において、光沢層外側塗工層塗料を以下に変更したものを使用した以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

実施例 1 において、光沢層外側塗工層塗料を以下に変更したものを使用した以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

実施例 1 において、光沢層外側塗工層塗料を以下に変更したものを使用した以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

に評価した (○:良好、○~△:やや良好、△:普通、△~×:やや不良、×:不良)。

## (3) 走行不良

記録物について、各 5 枚を視覚により、走行長さ、横筋状の記録ムラを判断し、5 段階に評価した (○:良好、○~△:やや良好、△:普通、△~×:やや不良、×:不良)。

## 【0055】(4) 破断伸度

試料を引張り試験機 (STROGRAPH、東洋精機製) に把持長さ 10mm にセットし、引張り速度 5mm/min で引張り試験を行い塗膜の応力-ひずみ曲線から破断伸度を求めた。結果は表 1 に示す通りであり、実施例 1~4 のものは低湿度環境条件下においても画質が良好で、優れたプリント特性を示したのに対し、比較例 1~4 では、程度に差はあるがいずれかで実施例 1~4 より劣った。

【表 1】

	光沢度 (%)	写像性 (%)	画質	印字障害	走行不良	破断伸度 (%)
実施例 1	91	92	○	○	○	810
実施例 2	93	92	○	○	○	350
実施例 3	91	92	○	○	○	140
実施例 4	91	94	○	○	○	200
比較例 1	92	91	○	×	○	15
比較例 2	91	92	○	×	○	5
比較例 3	92	92	○	×	○	50
比較例 4	91	91	○	○	×	1050

【発明の効果】表 1 から明らかなように、本発明の感熱記録体は、画質が良好で高い光沢と写像性を有する記録

画像が得られことに加えて優れたプリント特性を示すものであり、実用上極めて有用なものである。